

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-286110  
Application Number:

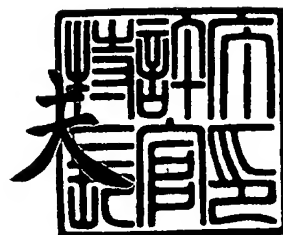
[ST. 10/C]: [JP2002-286110]

願人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2003年10月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42609

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 堀江 誠治

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 逆井 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェットプリンタ用油性インク組成物及びそれを用いた画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水分散媒中に、少なくとも着色剤とバインダー樹脂とを含有するインクジェットプリンタ用油性インク組成物において、該バインダー樹脂が、炭素数 5～30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰り返し単位の少なくとも一種からなるグラフト共重合体を含有する樹脂であることを特徴とするインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

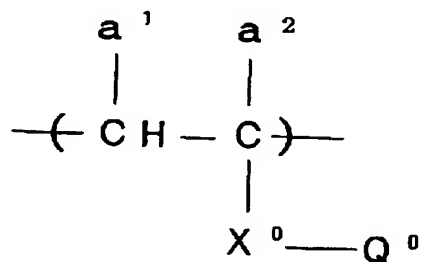
【請求項 2】 該バインダー樹脂が下記繰り返し単位 (a) の少なくとも 1 種を主鎖部分とし、下記繰り返し単位 (b) の少なくとも 1 種をグラフト部分 (側鎖部分) とするグラフト共重合体を含有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

(a) 下記一般式 (I) で示される炭素数 5～30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰り返し単位

(b) 上記単量体 A と共重合可能な、重合して上記非水分散媒に可溶性となるマクロモノマーに相当する繰り返し単位

【化 1】

一般式 (I)



一般式 (I) 中、 $\text{X}^0$  は  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k-\text{COO}-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、及び  $-\text{O}-$  から選ばれた 1 種或いはそれらの組み

合わされた連結基を表わす。kは1～3の整数を表す。

$a^1$ と $a^2$ は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、 $-COO-Z^1$ 又は炭化水素を介した $-COO-Z^1$ を表す。 $Z^1$ は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す。

$Q^0$ は炭素数5～30の脂肪族環状炭化水素基を表す。

【請求項3】非水分散媒中に、更に顔料用分散剤を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

【請求項4】請求項1～3のいずれか一項に記載の油性インク組成物を用いたインクジェット記録方式を用いた画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクを飛翔させ、記録紙等の被転写媒体上に文字や画像を形成するインクジェット記録装置に供する油性インク組成物及びそれを用いた画像形成方法に関し、特に非水系分散媒中の顔料分散物を含む油性インク組成物及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、インクジェット記録方式としては、インク粒子を連続的に発生させ、画像を形成するために使用するインク粒子の帯電量を制御し、偏向電極間に形成された静電場の中を通過させ飛行軌道制御するコンティニアスタイプと、印字に必要な時だけインクを噴射するオンデマンドタイプの二つの方式に大別する事ができる。

【0003】

この様なインクジェット記録に用いるインクとしては、各種の水溶性染料を水または水及び水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解、必要により各種添加剤が添加されたものが主流を占めている（以下水性染料インクと呼称する）。しかしながら、水性染料インクを用いて実印字を行った場合、紙種により記録紙上でインクがにじみ高品位な印字が得られない、形成された記録画像の耐水性・耐光性が

劣っている、記録紙上での乾燥が遅く尾引きが起こる、カラーの混色（異色のドットを隣接して印字した場合に色境界面で生じる色濁りあるいは色ムラ）による記録画像の劣化等の欠点があった。

#### 【0004】

そこで前記の水溶性染料インクの問題点である記録画像の耐水性・耐光性を改善する意味で、水性分散媒あるいは非水性分散媒体中に顔料微粒子を分散してなる、顔料系インクをインクジェット記録方式に適用する試みが種々なされている。例えば、水を主成分とした分散媒中に顔料を分散させたインクジェットプリンタ用インクが提案されている（特許文献1～5参照）。しかしながら、顔料が媒体に不溶であるため、一般に分散安定性が悪い、ノズル部で目詰まりを起こしやすい等の問題を有していた。

#### 【0005】

一方、顔料を非極性の絶縁性溶媒に分散させたインク（以下油性顔料インクと呼称する）は、紙への吸収性が良いため滲みが少なく、又、記録画像の耐水性が良いなどの利点がある。例えば、アルコールアミド系分散剤（特許文献6参照）、ソルビタン系分散剤（特許文献7参照）により顔料を微粒子化しているインクが提案されているが、これらにおいても、顔料粒子を非極性の絶縁性溶媒に均一に微粒子分散させるには十分でなく、また、分散安定性が悪いため、ノズル部で目詰まりを起こしやすい等の問題を依然として有していた。更に顔料自体には記録紙に対する固着能がないために耐擦過性に乏しいという大きな欠点があった。

#### 【0006】

これらを改良するために、非極性の絶縁性溶媒に可溶性樹脂を固着剤および顔料分散剤として兼用して用いる樹脂溶解型油性インクが提案されている。例えば、特許文献8（特開平3-234772号公報）には上記の樹脂としてテルペンフェノール系樹脂が提案されているものの、顔料の分散安定性が十分でなく、インクとしての信頼性に問題があった。更に、樹脂を非極性溶媒中に溶解させるために、顔料を記録紙に完全に定着させるだけの樹脂が残らず耐水性及び耐擦過性が十分ではなかった。

また、特許文献9（特開平5-202329号公報）及び特許文献10（特開

平5-320551号公報)には非極性の絶縁性溶媒に可溶な樹脂として脂環式飽和炭化水素が提案されているものの、顔料の分散安定性及び耐擦過性が十分でなく、耐擦過性を確保するために樹脂の添加量を増加させると、インク粘度が増大してインクが吐出しなくなるなどの問題があった。

#### 【0007】

そこで高度の耐擦過性を得るために、非極性の絶縁性溶媒に不溶、あるいは半溶解な樹脂で顔料粒子を被覆することが提案されている。例えば、特許文献11(特開平4-25574号公報)にはマイクロカプセル法等により顔料を樹脂で被覆した油性インクが提案されている。しかしながら、これらにおいては、顔料内包樹脂粒子を均一に微粒子分散することが困難で、その分散安定性も十分でないため、インクとしての信頼性に問題があった。更に、近年は水性染料インクを使用した一般のインクジェットプリンタで写真画質での高画質化が達成されており、顔料インクでも発色性や透明性を上げるために顔料をできるだけ微細化し、且つその分散状態を安定に保持することが要求されて来ている。

#### 【0008】

しかし、一方で、顔料を微細にすればするほど顔料の微細化と同時に顔料一次粒子の破碎が起き、更に、表面エネルギーの増加により、同時に凝集エネルギーが大きくなるため、再凝集が起こりやすくなり、結局は微細化した顔料分散体の貯蔵安定性が損なわれるといった弊害が生じてくる。この様に、インクジェットプリンタ用油性顔料インクに使用される顔料分散体に対する要求は、より高度の微細化が要求されているものの、顔料を微粒子分散するには高度な技術を要すると共に、その分散安定性を高めることは非常に困難なものであり、上記を満足すべき油性顔料インクの出現が望まれている。

#### 【0009】

特許文献12(特開2001-279139号公報)にはカーボンブラック、フタロシアニンブルー顔料、及び、炭化水素系樹脂、アルキド樹脂及びアクリル系樹脂の少なくとも1種からなる合成樹脂を含有する、体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot m$ の静電インクジェット記録装置用ブラックインクが開示されている。

#### 【0010】

着色剤を分散、被覆させるバインダー樹脂としては、一般に、(1) 顔料表面を十分に被覆して着色混和物を形成し、熱などにより適度の流動性を持つこと、(2) 着色剤を被覆することにより分散媒中によく分散させること、(3) なるべく透明であること、(4) 定着により記録媒体に固着して十分な耐擦過性を与えること等の特性を有することが望まれている。

バインダー樹脂に望まれるこれらの特性、すなわち、着色剤に吸着し分散媒中によく分散させる機能、更に記録媒体に固着して十分な耐擦過性を与える機能から、バインダー樹脂の基本構成としては、分散媒に溶媒和する成分と溶媒和しにくい成分、更には極性基を有する成分を持っているのが理想であるが、これらの特性をすべて満足するバインダー樹脂を見いだすのは困難であった。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特開平2-255875号公報

##### 【特許文献2】

特開平3-76767号公報

##### 【特許文献3】

特開平3-76768号公報

##### 【特許文献4】

特開昭56-147871号公報

##### 【特許文献5】

特開昭56-147868号公報

##### 【特許文献6】

特開昭57-10660号公報

##### 【特許文献7】

特開昭57-10661号公報

##### 【特許文献8】

特開平3-234772号公報

##### 【特許文献9】

特開平5-202329号公報

## 【特許文献10】

特開平5-320551号公報

## 【特許文献11】

特開平4-25574号公報

## 【特許文献12】

特開2001-279139号公報

## 【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の第一の目的は、顔料が均一に微粒子分散され、且つ顔料分散液の分散安定性に優れることにより、ノズル部での目詰まりが起きない吐出安定性の高いインクジェットプリンタ用油性インク組成物を提供する事である。

本発明の第二の目的は、記録紙上での乾燥性、記録画像の耐水性、耐光性に優れており、且つ高度の耐擦過性を有するインクジェットプリンタ用油性インク組成物を提供する事である。

本発明の第三の目的は、光学特性に優れ鮮明なカラー画像の印刷物を多数枚印刷可能なインクジェットプリンタ用油性インク組成物を提供する事である。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、下記構成により解決される事が見出された。

(1) 非水分散媒中に、少なくとも着色剤とバインダー樹脂とを含有するインクジェットプリンタ用油性インク組成物において、該バインダー樹脂が、炭素数5～30の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体Aに相当する繰り返し単位の少なくとも一種からなるグラフト共重合体を含有する樹脂であることを特徴とするインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

## 【0014】

(2) 該バインダー樹脂が下記繰り返し単位(a)の少なくとも1種及び下記繰り返し単位(b)の少なくとも1種からなるグラフト共重合体を含有する樹脂であることを特徴とする上記(1)に記載のインクジェットプリンタ用油性イン

ク組成物。

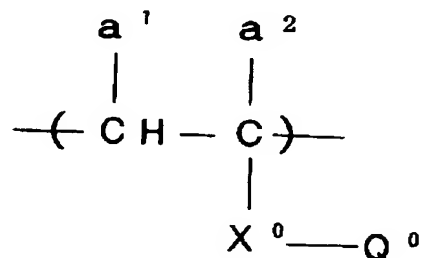
(a) 下記一般式 (I) で示される炭素数 5 ~ 30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰り返し単位

(b) 上記単量体 A と共重合可能な、重合して上記非水分散媒に可溶性となるマクロモノマーに相当する繰り返し単位

【0015】

【化 2】

一般式 (I)



【0016】

一般式 (I) 中、 $\text{X}^0$  は  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k-\text{COO}-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、及び  $-O-$  から選ばれた 1 種或いはそれらの組み合わせられた連結基を表わす。 $k$  は 1 ~ 3 の整数を表す。

$\text{a}^1$  と  $\text{a}^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、 $-\text{COO}-\text{Z}^1$  又は炭化水素を介した  $-\text{COO}-\text{Z}^1$  を表す。 $\text{Z}^1$  は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す。

$\text{Q}^0$  は炭素数 5 ~ 30 の脂肪族環状炭化水素基を表す。

【0017】

(3) 非水分散媒中に、更に顔料用分散剤を含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) 記載のインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

(4) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の油性インク組成物を用いたインクジェット記録方式を用いた画像形成方法。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に述べる。

本発明においてバインダー樹脂は、炭素数 5 ～ 30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰返し単位の少なくとも一種からなるグラフト共重合体を含有する樹脂であり、下記繰返し単位 (a) の少なくとも 1 種を主鎖部分とし、下記繰返し単位 (b) の少なくとも 1 種をグラフト部分 (側鎖部分) とするグラフト共重合体を含有する樹脂であるのが好ましい。

(a) 下記一般式 (I) で示される炭素数 5 ～ 30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰返し単位

(b) 上記単量体 A と共重合可能な、重合して上記非水分散媒に可溶性となるマクロモノマーに相当する繰返し単位

## 【0019】

該バインダー樹脂は、上記非水分散媒に対して可溶性又はコロイド状に安定か、もしくは不溶性又は難溶性であり、且つ常温においてワックス状又は固体状となる樹脂であって、記録媒体上に画像形成後に、色材を固定する機能を有することが好ましい。

## 【0020】

まず、上記一般式 (I) で示される、炭素数 5 ～ 30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰返し単位について説明する。

一般式 (I) 中、 $X^0$  は  $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CH_2)_k-OCO-$ 、 $-(CH_2)_k-COO-$ 、 $-COO(CH_2)_k-$ 、 $-COO(CH_2O)_k-$ 、 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHCONH-$ 、及び  $-O-$  から選ばれた 1 種或いはそれらの組み合わせられた連結基を表わす。 $k$  は 1 ～ 3 の整数を表す。

$a^1$  及び  $a^2$  は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、 $-COO-Z^1$  又は炭化水素を介した  $-COO-Z^1$  を表す。ここで、 $Z^1$  は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示し、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、

アルケニル基、アラルキル基もしくは脂環式基、又はアリール基を表し、これらは置換されていてもよい。介する炭化水素としては、 $-CH_2-$ 等のアルキレン基が好ましい。

#### 【0021】

Q<sup>0</sup>は炭素数5～30の脂肪族環状炭化水素基を表す。

脂肪族環状炭化水素基は、炭素数5～30の環状構造を構成する炭化水素基であり、単環式、多環式、架橋環式、スピロ環式等の環状構造が挙げられる。

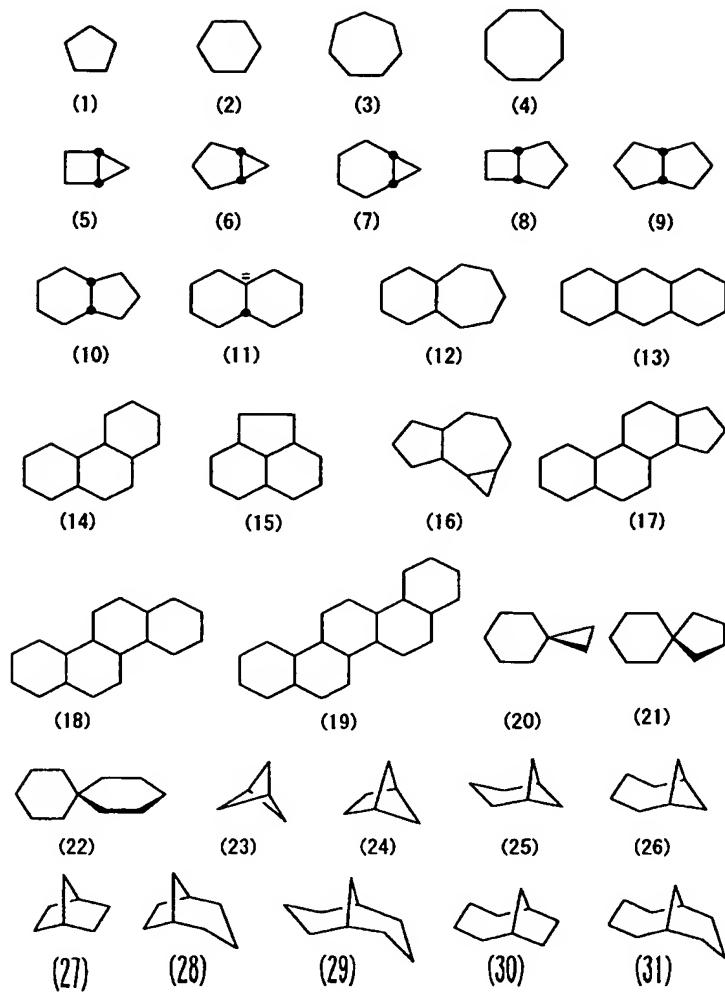
具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。好ましくは炭素数6～25が好ましい。

#### 【0022】

以下に脂肪族環状炭化水素基（脂環式炭化水素基と呼ぶこともある）のうち、脂環式部分の構造例を示す。なお、下記構造例において、共役しない位置に二重結合を含有してもよい。

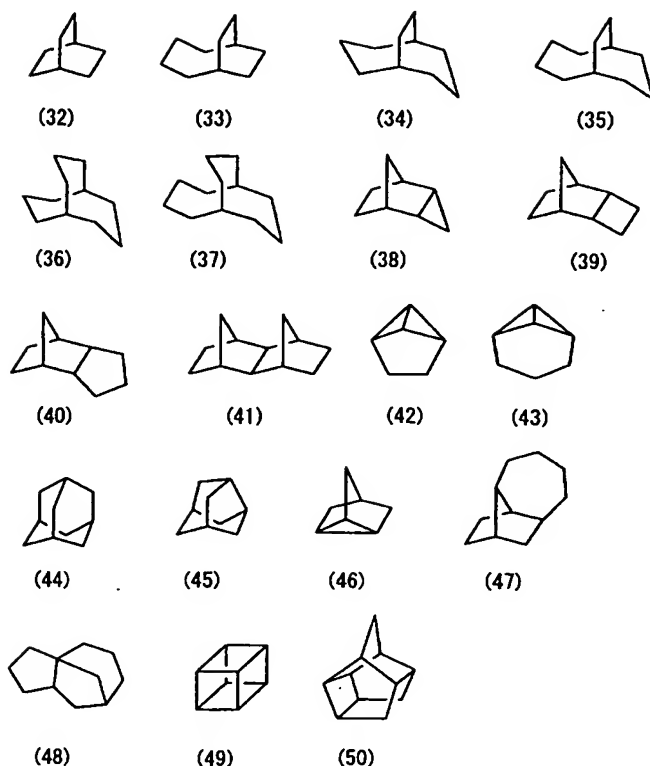
#### 【0023】

【化 3】



【 0 0 2 4 】

## 【化 4】



## 【0025】

また、これらの脂環式炭化水素基は少なくとも1種の置換基を有していてもよい。脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。

アルコキシ基又はアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。

アシル基としては、炭素数1～6の脂肪族基（例えばメチル基、エチル基、ブ

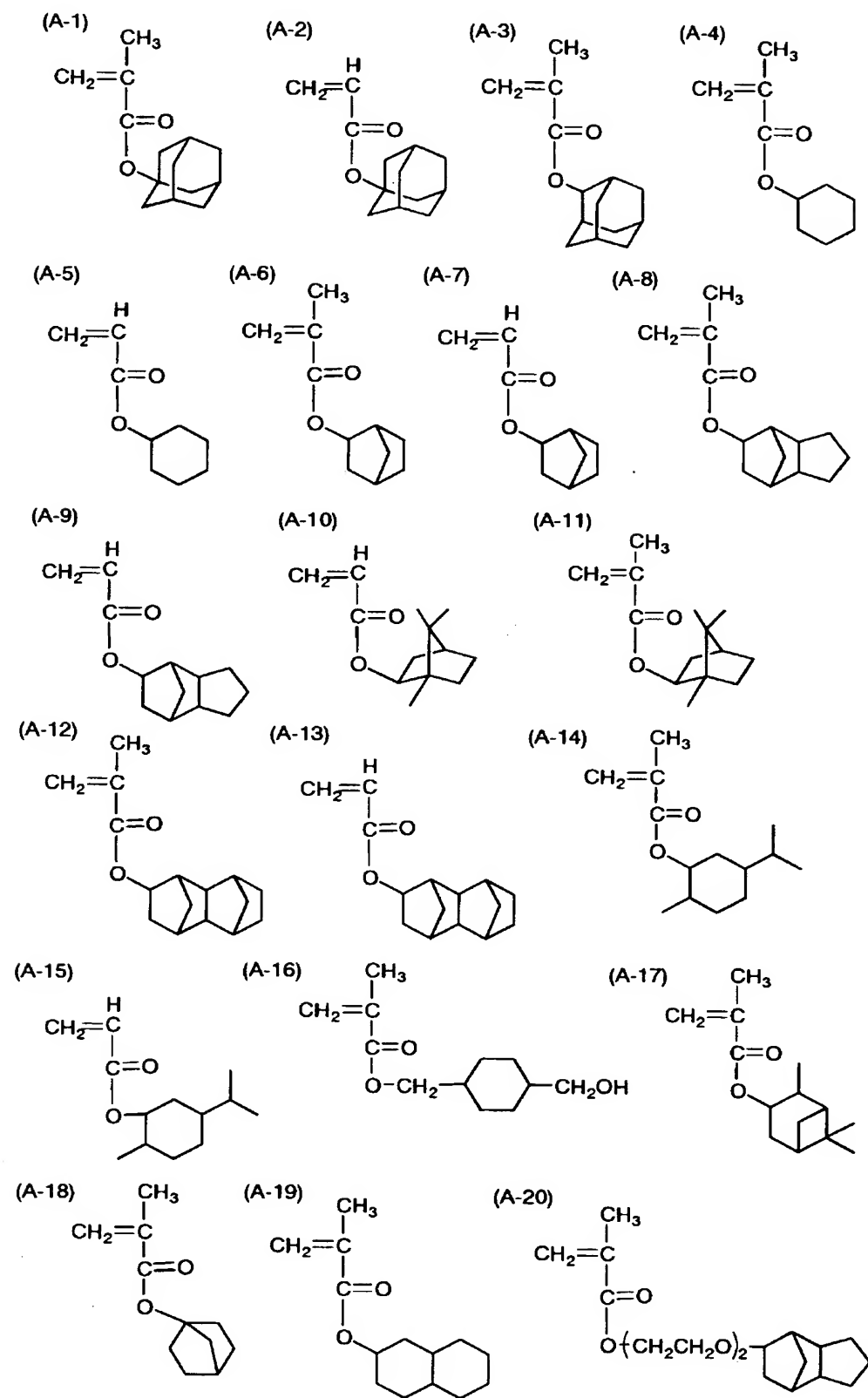
ロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基) 等が挙げられる。置換基はこれらに限定されるものではなく、(a) に相当する単量体 A の重合体が、非水溶媒に不溶性となるものであれば好ましく用いられる。

【0026】

炭素数 5 ～ 30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A の好ましい例を以下に示すが、本発明の内容はこれらに限定されるものではない。

【0027】

## 【化 5】



## 【0028】

次に (b) の繰り返し単位に用いられる、上記単量体 A と共重合可能な、重合して非水分散媒に可溶性となるマクロモノマー (M) について説明する。

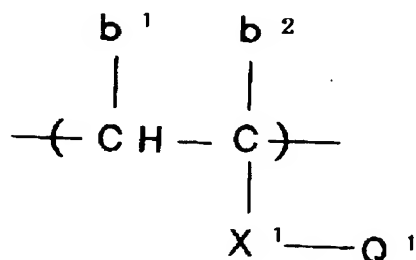
## 【0029】

該マクロモノマー (M) は、下記一般式 (II) で示される繰り返し単位から成る重合体の主鎖の末端に、下記一般式 (III) で示される重合性二重結合基を結合して成る重量平均分子量  $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$  のマクロモノマー (M) であるのが好ましい。

## 【0030】

## 【化6】

## 一般式 (II)



## 【0031】

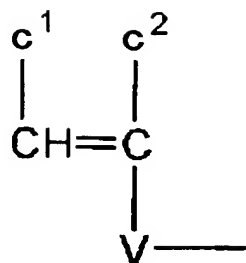
一般式 (II) 中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{b}^1$ 、 $\text{b}^2$  は、それぞれ一般式 (I) 中の  $\text{X}^0$ 、 $\text{a}^1$ 、 $\text{a}^2$  と同一の基を表す。

$\text{Q}^1$  は炭素数 6 以上の脂肪族基を表す。更にフッ素原子及び／又はケイ素原子含有の置換基を有してもよい。ケイ素原子を含有する置換基の場合には、炭素数 6 以上の脂肪族基の炭素数に、ケイ素原子を含めてもよい。

## 【0032】

【化7】

## 一般式 (III)



【0033】

一般式 (III) 中、Vは $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CH_2)_k-OCO-$ 、 $-(CH_2)_k-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONZ^2-$ 、 $-SO_2NZ^1-$ 又はフェニレン基（以下フェニレン基をPhで表す、ただしPhは1, 2-; 1, 3-; 1, 4-フェニレン基を含む）を表す。

ここで、 $Z^1$ は、一般式 (I) 中の $Z^1$ と同一の基を表し、具体的には、水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくは脂環式基、又はアリール基を表し、これらは置換されていてもよい。

$Z^2$ は水素原子又は炭化水素基を表し、 $Z^2$ の炭化水素基は、上記 $Z^1$ について説明したものと同様の内容を表す。

kは1～3の整数を表す。

$c^1$ と $c^2$ は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-COO-Z^3$ 、又は、炭化水素を介した $-COO-Z^3$ （ $Z^3$ は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す）を表す。 $c^1$ と $c^2$ の炭化水素基、並びに、 $Z^3$ の炭化水素基は具体的には上記 $Z^1$ について説明したものと同様の内容を表す。

【0034】

一般式 (II) において、 $Q^1$ の脂肪族基は、炭素数6以上の、好ましくは炭素数6～22の分岐または直鎖の脂肪族基であり、ハロゲン原子、ヒドロキシル基

、アミノ基、アルコキシ基等の置換基を含有していてもよく、また酸素原子、イオウ原子、窒素原子等のヘテロ原子がその脂肪族基の主鎖の炭素原子-炭素原子結合の間に介されていてもよい。脂肪族基の具体例としては、例えばオクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコシル基、ドデセニル基、ヘキサデセニル基、オレイル基、リノレイル基、ドコセニル基等が挙げられる。

### 【0035】

上記脂肪族基は、更にフッ素原子及び／又はケイ素原子含有の置換基を有していても良く、フッ素原子を含有する置換基としては、例えば下記の1価又は2価の有機残基等が挙げられる。

$-C_p(F)_{2p+1}$  ( $p$  は 1 ~ 22 の整数)、 $-CFH_2$ 、 $-CFHC1$ 、 $-CFCl_2$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-(CF_2)_qCF_2H$  ( $q$  は 0 又は 1 ~ 17 の整数)、 $-CF_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CFC1-$

### 【0036】

これらのフッ素原子含有の有機残基は組み合わせて構成されていてもよく、その場合には、直接結合してもよいし、他の連結基を介して組み合わされてもよい。連結する基としては、具体的には2価の有機残基が挙げられ、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(g^1)-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONHCO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CON(g^1)-$ 、 $-SO_2N(g^1)-$  等から選ばれた結合基を介在させてもよい、2価の脂肪族基もしくは2価の芳香族基、又はこれらの2価の残基の組み合わせにより構成された有機残基が挙げられる。ここで、 $g^1$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。

### 【0037】

ケイ素原子を含有する置換基としては、シロキサン構造（あるいはシリルオキシ構造）又はシリル基を含有するものが好ましい。尚、ケイ素原子を含有する置換基の場合には、炭素数 6 以上の脂肪族基の炭素数に、ケイ素原子を含めてもよい。

### 【0038】

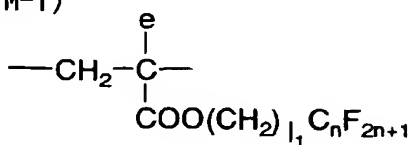
次に一般式 (II) で表される、 $Q^1$  が炭素数 6 ~ 22 の脂肪族基で更にフッ素

原子及び／又はケイ素原子含有の置換基を有している場合の、繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明の範囲は、これらに限定されるものではない。

【0039】

【化8】

(M-1)



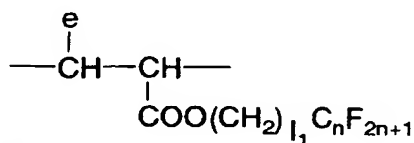
e: H, -CH<sub>3</sub>

n: 1~20の整数

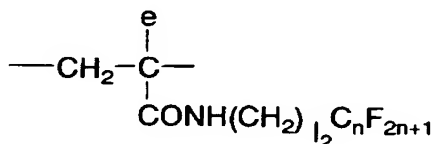
但し  $n+l_1 \geq 6$

$l_1$ : 1~10の整数

(M-2)



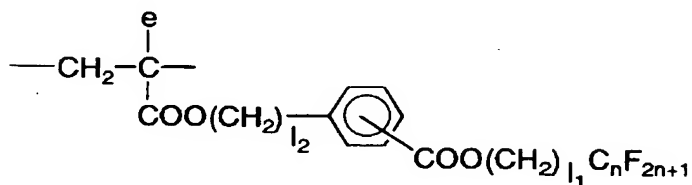
(M-3)



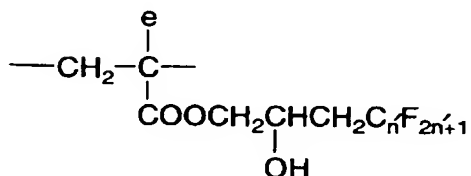
$l_2$ : 0, 又は 1~4 の整数

(M-4)

$n+l_2$ は6以上の整数

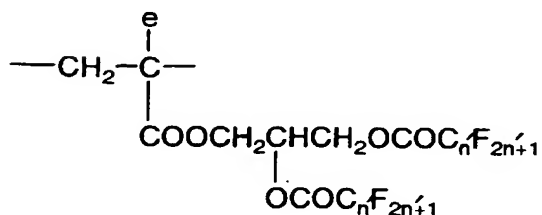


(M-5)



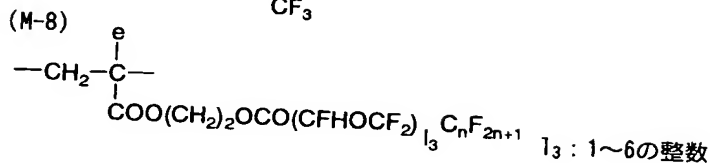
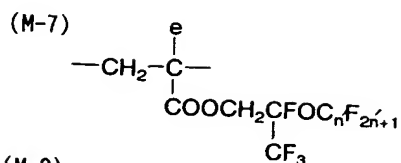
$n'$ : 3~20の整数

(M-6)

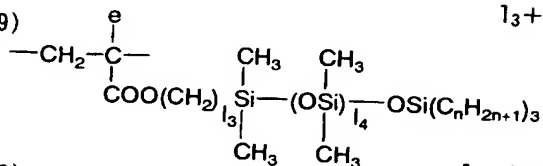


【0040】

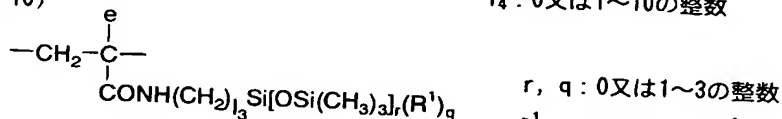
【化9】



(M-9)  $l_3 + n$ は5以上の整数



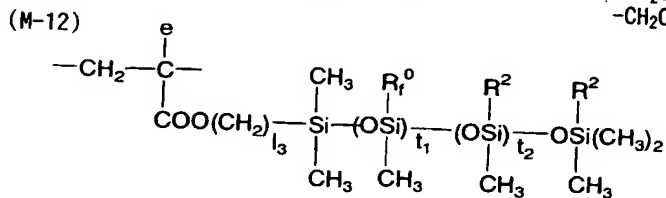
(M-10)  $l_4: 0$ 又は $1 \sim 10$ の整数



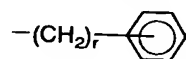
(M-11)  $\text{R}^1: -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{R}_f^0$

$\text{R}_f^0: -(\text{CH}_2)_1\text{C}_n\text{F}_{2n+1}, -\text{R}_f$

$\text{R}_f: -\text{CH}(\text{CF}_3)_2, -\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3, -\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFH}_2, -\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}, -\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFHC1}$



$\text{R}^2: -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$



$t_1 + t_2 = 10$

$t_1: 0$ 又は $1 \sim 4$ の整数

$t_2: 0$ 又は $1 \sim 10$ の整数

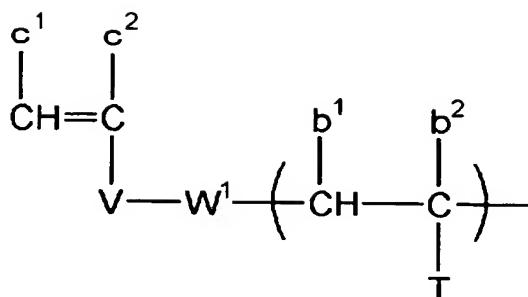
【0041】

本発明のマクロモノマー (M) のうち好ましいものは下記一般式 (IV) で示されるものである。

【0042】

【化10】

一般式 (IV)



【0043】

一般式 (IV) 中、 $c^1$ 、 $c^2$ 、 $b^1$ 、 $b^2$ 及び $V$ は、各々、一般式 (II) 及び (II I) において説明したものと同一内容を表す。

$T$ は一般式 (II) で示される $-X^1-Q^1$ 表し、一般式 (II) において説明したものと同一の内容を表す。

$W^1$ は単結合又は、 $-C(Z^4)(Z^5)-$  [ $Z^4$ 、 $Z^5$ は各々水素原子、ハロゲン原子 (例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原等)、シアノ基又はヒドロキシル基を示す]、 $-(CH=CH)-$ 、シクロヘキシレン基 (以下シクロヘキシレン基を  $Cy$  で表す。ただし  $Cy$  は 1, 2-, 1, 3-及び 1, 4-シクロヘキシレン基を含む)、 $-Ph-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(Z^6)-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CON(Z^6)-$ 、 $-SO_2N(Z^6)-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-NHCONH-$ 又は $-Si(Z^6)(Z^7)-$  [ $Z^6$ 、 $Z^7$ は、水素原子又は前記  $Z^1$ と同様の内容の炭化水素基等を示す] 等の原子団から選ばれた単独の連結基もしくは任意の組合せで構成された連結基を表す。

【0044】

前記一般式 (II)、(III) 又は (IV) において、 $X^0$ 、 $V$ 、 $c^1$ 、 $c^2$ 、 $b^1$ 、 $b^2$  の各々における特に好ましい例を以下に示す。

$X^0$ としては $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2COO-$ 及び $-CH_2OCO-$ から選ばれた1種以上の連結基が、 $V$ としては前記のものすべて (但し、 $Z^1$ は水素原子である) から選ばれた1種の連結基が、 $c^1$ 、 $c^2$ 、 $b^1$ 、 $b^2$ と

しては水素原子又はメチル基が挙げられる。

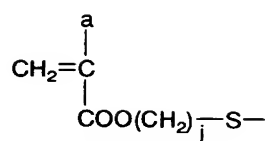
【0045】

以下に、一般式 (IV) における  $\text{CH}(a^1) = \text{C}(a^2) - \text{V} - \text{W}^1 -$  で示される基の具体的な例を示す。しかし、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。なお、下記の各例において、 $j$  は 1 ~ 12 の整数、 $k$  は 2 ~ 12 の整数、 $a$  は H 又は  $-\text{CH}_3$  を表す。

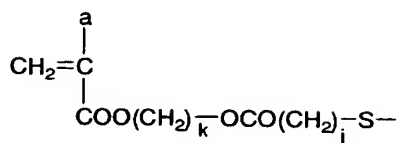
【0046】

## 【化 11】

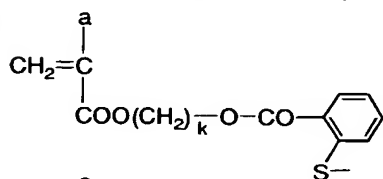
(iv-1)



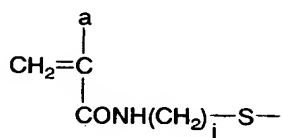
(iv-2)



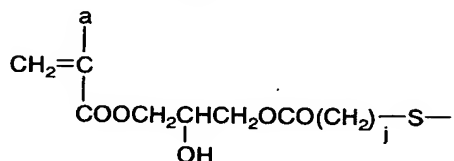
(iv-3)



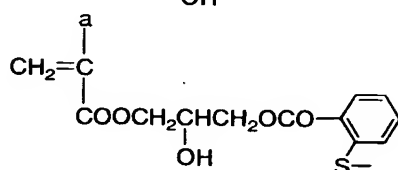
(iv-4)



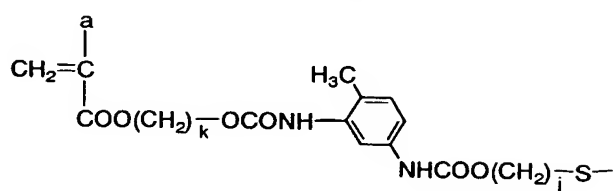
(iv-5)



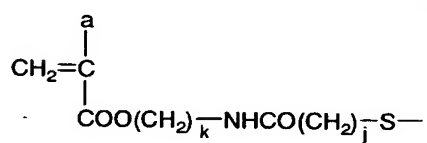
(iv-6)



(iv-7)

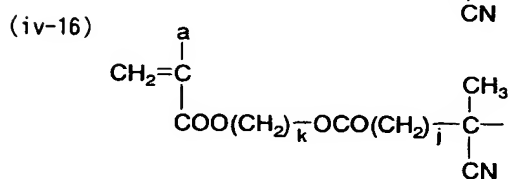
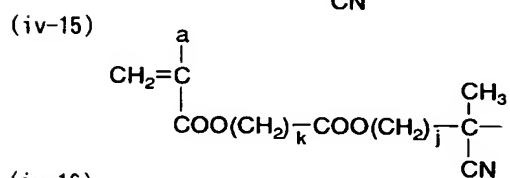
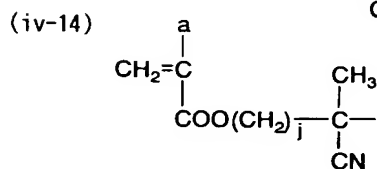
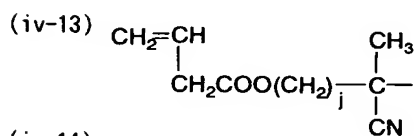
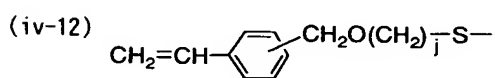
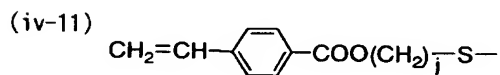
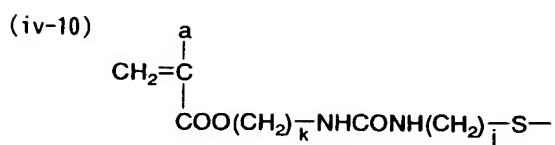
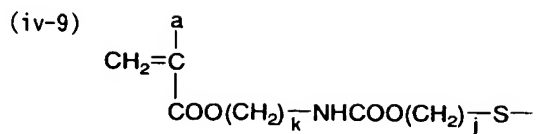


(iv-8)



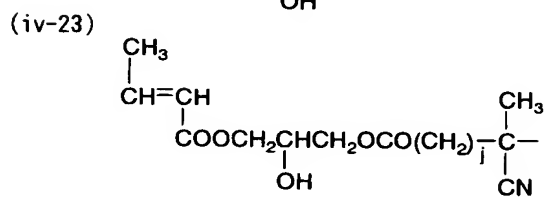
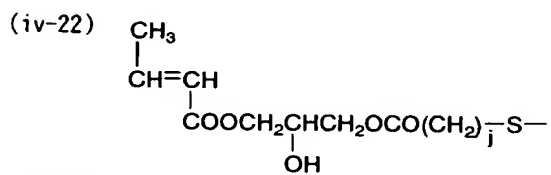
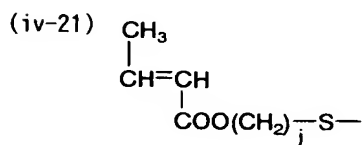
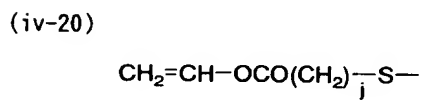
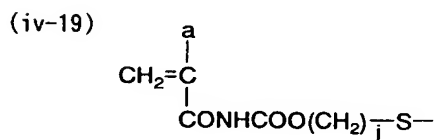
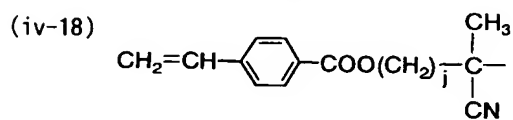
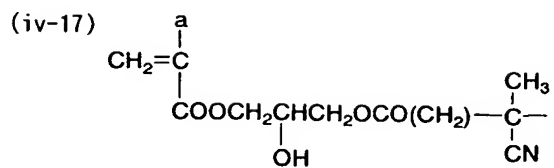
【0047】

## 【化 12】



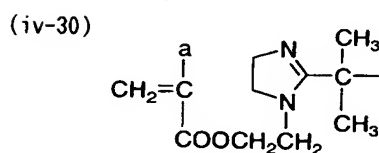
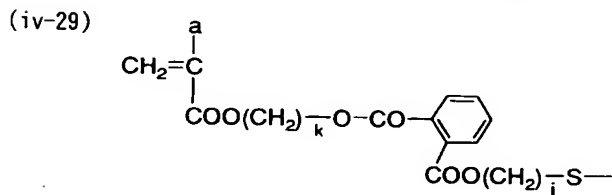
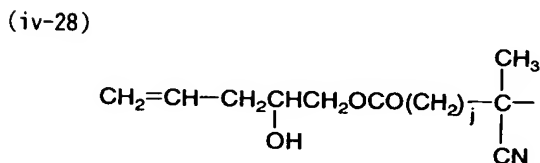
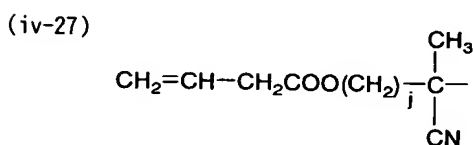
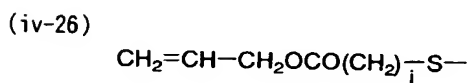
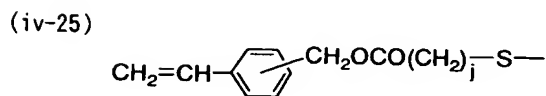
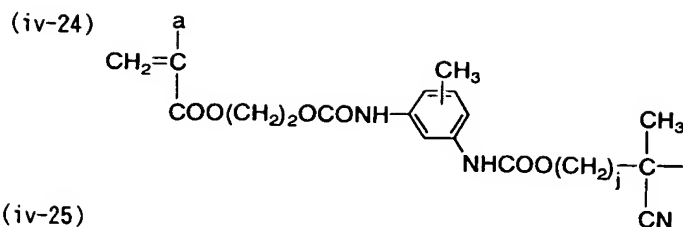
【0048】

【化 13】



【0049】

## 【化 14】



## 【0050】

本発明においてマクロモノマー (M) は、従来公知の合成方法によって製造することができる。例えば、(1)アニオン重合あるいはカチオン重合によって得られるリビングポリマーの末端に種々の試薬を反応させてマクロマーにするイオン重合法による方法、(2)分子中に、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基を含有した重合開始剤及び／又は連鎖移動剤を用いて、ラジカル重合して得られる末端反応性基結合のオリゴマーと種々の試薬を反応させてマクロマーにするラジカル重合法による方法、(3)重付加又は重縮合反応により得られたオリゴマーに上記ラジカル重合方法と同様にして、重合性二重結合基を導入する

重付加縮合法による方法等が挙げられる。

#### 【0051】

具体的には、P. Dreyfuss & R. P. Quirk, エンサイクロペディア ポリマーサイエンス エンジニアリング (Encycl. Polym. Sci. Eng.), 7巻 551頁 (1987)、P. F. Rempp & E. Franta, アドバンスド ポリマーサイエンス (Adv. Polym. Sci.), 58巻 1頁 (1984)、V. Percec, アプライド ポリマーサイエンス (Appl. Polym. Sci.), 285巻 95頁 (1984) R. Asami, M. Takagi, マクロモレキュラーヘミサプリメント (Makromol. Chem. Suppl.), 12巻 163頁 (1985)、P. Rempp et al, 同 (Makromol. Chem. Suppl), 8巻、3頁 (1987)、川上雄資、化学工業、38巻、56頁 (1987)、山下達也、高分子、31巻、988頁 (1982)、小林四郎、高分子、30巻、625頁 (1981)、東村敏延、日本接着協会誌、18巻、536頁 (1982)、伊藤浩一、高分子加工、35巻、262頁 (1986)、東貴四郎、津田隆、機能材料 1987、No. 10、5等の総説及びそれに引例の文献・特許等に記載の方法に従って合成することができる。

#### 【0052】

本発明におけるバインダー樹脂は、炭素数5～30の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体Aと、単量体Aと共重合可能な、重合して上記非水分散媒に可溶性となるマクロモノマー(M)とともに、他の単量体Cを含有してもよい。

単量体Cとしては、一官能性単量体A及びマクロモノマー(M)と共重合可能な単量体であれば、いずれでもよい。

#### 【0053】

単量体Cの具体例としては、例えば炭素数1～6の脂肪族カルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、モノクロロ酢酸等)のビニルエステル類又はアリルエステル類; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸の炭素数1～6の置換されてもよいアルキル基もしくは置換され

てもよいアリール基のエステル類またはアミド類（アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-ニトロエチル基、2-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、2-ホスホノエチル基、3-スルホプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、ベンジル基、3-フェネチル基、2-ナフチル基、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-ベンゼンスルホニルエチル基、2-カルボキシエチル基、4-カルボキシブチル基、3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-フルフリルエチル基、2-チエニルエチル基、2-カルボキシアミドエチル基等、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、シアノフェニル基、クロロフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、メトキシフェニル基、アセトフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、カルボキシフェニル基、N,N-ジメチルアミノメチルフェニル基等）；スチレン誘導体（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニルベンゼンカルボン酸、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、メトキシメチルスチレン、ビニルベンゼンカルボキシアミド、ビニルベンゼンスルホアミド等）；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；マレイン酸、イタコン酸の環状酸無水物；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；重合性二重結合基含有のヘテロ環化合物（具体的には、例えば高分子学会編「高分子データハンドブック-基礎編-」、p175~184、培風館（1986年刊）に記載の化合物、例えば、N-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、ビニルチオフェン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルオキサゾリン、ビニルチアゾール、N-ビニルモルホリン等）等が挙げられる。これらの単量体Cは、バインダー樹脂中に2種以上含有されていてもよい。

#### 【0054】

単量体Cとしては、不飽和カルボン酸の炭素数1~3のアルキルエステル類を

使用することが好ましい。不飽和カルボン酸の炭素数 1～3 のアルキルエステル類の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸の炭素数 1～3 のアルキルエステル類：アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、クロトン酸プロピル等が挙げられる。

#### 【0055】

本発明におけるバインダー樹脂は、(a) 炭素数 5～30 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰り返し単位の少なくとも 1 種を主鎖部分とし、(b) 上記単量体 A と共重合可能な、重合して上記非水分散媒に可溶性となるマクロモノマー (M) に相当する繰り返し単位の少なくとも 1 種をグラフト部分 (側鎖部分) とするグラフト共重合体を含む、全重合体 100 重量部中、単量体 A は 30～95 重量部、マクロモノマー (M) は 5～70 重量部であることが好ましい。

より好ましくは単量体 A は 40～90 重量部、マクロモノマー (M) は 10～60 重量部である。他の単量体 C は、全重合体 100 重量部中 50 重量部以下であることが好ましく、より好ましくは 40 重量部以下である。

#### 【0056】

尚、本発明においては、バインダー樹脂は、上記した特定のグラフト共重合体を含むものであればよく、その他の樹脂を併用してもよい。その他の樹脂を併用する場合、その他の樹脂は全バインダー樹脂中 30% 以下であるのが好ましい。

#### 【0057】

本発明のインクジェットプリンタ用油性インク組成物に使用される非水分散媒は、非極性の絶縁性溶剤であり、誘電率 1.5～2.0 及び表面張力 15～60 mN/m (25℃にて) であることが好ましい。更に望まれる特性としては、毒性の少ないこと、引火性が少ないこと、臭気が少ないことである。

#### 【0058】

かかる非水分散媒としては、直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、石油ナフサ及びこれらのハロゲン置換体等から選ば

れた溶媒が挙げられる。例えばヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、エクソン社のアイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、フィリップ石油社のソルトール、出光石油化学社のIPソルベント、石油ナフサではシェル石油化学社のS.B.R. シェルゾール70、シェルゾール71、モービル石油社のベガゾール等から選ばれた溶媒を単独又は混合して用いることができる。

#### 【0059】

好ましい炭化水素溶剤としては、沸点が150～350℃の範囲にある高純度のイソパラフィン系炭化水素が挙げられ、市販品としては前述のエクソン化学製のアイソパーG、H、L、M、V（商品名）、ノーパー12、13、15（商品名）、出光石油化学製のIPソルベント1620、2028（商品名）、日本石油化学製のアイソゾール300、400（商品名）、アムスコOMS、アムスコ460溶剤（アムスコ；スピリッツ社の商品名）等が挙げられる。これらの製品は、極めて純度の高い脂肪族飽和炭化水素であり、25℃における粘度は3 cSt以下、25℃における表面張力は22.5～28.0 mN/m、25℃における体積比抵抗は $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。また、反応性が低く安定であり、低毒性で安全性が高く、臭気も少ないという特徴がある。

#### 【0060】

ハロゲン置換の炭化水素系溶媒としてフルオロカーボン系溶媒があり、例えば $\text{C}_7\text{F}_{16}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{18}$ などの $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ で表されるパーフルオロアルカン類（住友3M社製「フロリナートPF5080」、「フロリナートPF5070」（商品名）等）、フッ素系不活性液体（住友3M社製「フロリナートFCシリーズ」（商品名）等）、フルオロカーボン類（デュポンジャパンリミテッド社製「クライトックスGPLシリーズ」（商品名）等）、フロン類（ダイキン工業株式会社製「HCFC-141b」（商品名）等）、 $[\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}]$ 、 $[\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{I}]$ 等のヨウ素化フルオロカーボン類（ダイキンファインケミカル研究所製「I-1420」、「I-1600」（商品名）等）等がある。

#### 【0061】

本発明で使用される非水系の溶媒として、更に高級脂肪酸エステルや、シリコ

ーンオイルも使用できる。シリコーンオイルの具体例としては、低粘度の合成ジメチルポリシロキサンが挙げられ、市販品としては、信越シリコーン製の K F 9 6 L (商品名)、東レ・ダウコーニング・シリコーン製の S H 2 0 0 (商品名) 等が挙げられる。

#### 【0 0 6 2】

シリコーンオイルとしてはこれらの具体例に限定されるものではない。これらのジメチルポリシロキサンは、その分子量により非常に広い粘度範囲のものが入手可能であるが、1 ~ 2 0 c S t の範囲のものをを用いるのが好ましい。これらのジメチルポリシロキサンは、イソパラフィン系炭化水素同様、 $1 0^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積比抵抗を有し、高安定性、高安全性、無臭性といった特徴を有している。またこれらのジメチルポリシロキサンは、表面張力が低いことに特徴があり、1 8 ~ 2 1 m N / m の表面張力を有している。

#### 【0 0 6 3】

これらの非水分散媒とともに、混合して使用できる溶媒としては、アルコール類 (例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フッ化アルコール等)、ケトン類 (例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等)、カルボン酸エステル類 (例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等)、エーテル類 (例えばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等) 及びハロゲン化炭化水素類 (例えばメチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、メチルクロロホルム等)、等の溶媒が挙げられる。

#### 【0 0 6 4】

次に、本発明で使用される着色剤について詳細に述べる。

着色剤としては、特に限定されるものではなく、一般に市販されているすべての有機顔料及び無機顔料が挙げられる。

#### 【0 0 6 5】

例えば、イエロー色を呈するものとして、C. I. ピグメントイエロー 1 (ファストイエロー G 等)、C. I. ピグメントイエロー 7 4 の如きモノアゾ顔料、

C. I. ピグメントイエロー 12 (ジスアジイエロー AAA 等), C. I. ピグメントイエロー 17 の如きジスアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー 180 の如き非ベンジジン系のアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー 100 (ターラジンイエローレーキ等) の如きアゾレーキ顔料、C. I. ピグメントイエロー 95 (縮合アゾイエロー GR 等) の如き縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー 115 (キノリンイエローレーキ等) の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントイエロー 18 (チオフラビンレーキ等) の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー (Y-24) の如きアントラキノ系顔料、イソインドリノンイエロー 3RLT (Y-110) の如きイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー (Y-138) の如きキノフタロン顔料、イソインドリンイエロー (Y-139) の如きイソインドリン顔料、C. I. ピグメントイエロー 153 (ニッケルニトロソイエロー等) の如きニトロソ顔料、C. I. ピグメントイエロー 117 (銅アゾメチンイエロー等) の如き金属錯塩アゾメチン顔料等が挙げられる。

#### 【0066】

マゼンタ色を呈するものとして、C. I. ビグメントレッド 3 (トルイジンレッド等) の如きモノアゾ系顔料、C. I. ビグメントレッド 38 (ピラズロンレッド B 等) の如きジスアゾ顔料、C. I. ビグメントレッド 53:1 (レーキレッド C 等) や C. I. ビグメントレッド 57:1 (ブリリアントカーミン 6B) の如きアゾレーキ顔料、C. I. ビグメントレッド 144 (縮合アゾレッド BR 等) の如き縮合アゾ顔料、C. I. ビグメントレッド 174 (フロキシン B レーキ等) の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ビグメントレッド 81 (ローダミン 6G' レーキ等) の如き塩基性染料レーキ顔料、C. I. ビグメントレッド 177 (ジアントラキノニルレッド等) の如きアントラキノ系顔料、C. I. ビグメントレッド 88 (チオインジゴボルドー等) の如きチオインジゴ顔料、C. I. ビグメントレッド 194 (ペリノンレッド等) の如きペリノン顔料、C. I. ビグメントレッド 149 (ペリレンスカーレット等) の如きペリレン顔料、C. I. ビグメントレッド 122 (キナクリドンマゼンタ等) の如きキナクリドン顔料、C. I. ビグメントレッド 180 (イソインドリノン

レッド 2 B L T 等) の如きイソインドリノン顔料、 C. I. ビグメントレッド 83 (マダーレーキ等) の如きアリザリンレーキ顔料等が挙げられる。

#### 【0067】

シアン色を呈する顔料として、 C. I. ピグメントブルー 25 (ジアニシジンプール等) の如きジスアゾ系顔料、 C. I. ビグメントブルー 15 (フタロシアニンプール等) の如きフタロシアニン顔料、 C. I. ビグメントブルー 24 (ピーコックブルーレーキ等) の如き酸性染料レーキ顔料、 C. I. ビグメントブルー 1 (ピクロチアピュアブルー B O レーキ等) の如き塩基性染料レーキ顔料、 C. I. ビグメントブルー 60 (インダントロンブルー等) の如きアントラキノ系顔料、 C. I. ビグメントブルー 18 (アルカリブルー V-5:1) の如きアルカリブルー顔料等が挙げられる。

#### 【0068】

ブラック色を呈する顔料として、 B K-1 (アニリンブラック) の如きアニリンブラック系顔料等の有機顔料や酸化鉄顔料、及びファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料類が挙げられる。

カーボンブラック顔料の具体例としては、三菱化学(株)の MA-8, MA-10, MA-11, MA-100, MA-220, #25, #40, #260, #2600, #2700B, #3230B, CF-9, MA-200RB や、デグサ社のプリンテックス 75, 90、キャボット社のモナーク 800, 1100 などが挙げられる。

また、金、銀、銅などの色再現のために金属粉の応用も考えられる。

#### 【0069】

本発明において着色剤は、微粒子化を容易に且つ分散性を向上させるために、技術情報協会発行の「顔料分散技術」第 5 章に記載されている表面処理されたものが好ましい。着色剤の表面処理としてはロジン処理やフラッシング樹脂処理などが挙げられ、更に一般に市販されている加工顔料も着色剤として用いることができる。市販加工顔料の具体例としては、チバスペシャルティケミカルズ社のマイクロリス顔料等が挙げられる。

**【0070】**

顔料とバインダー樹脂の使用量は、顔料 1 重量部に対して、バインダー樹脂は 0.3～10 重量部用いられる。好ましくは、顔料 1 重量部に対して、バインダー樹脂は 0.4～7 重量部用いられる。より好ましくは、顔料 1 重量部に対して、バインダー樹脂は 0.5～5 重量部用いられる。顔料に対してバインダー樹脂の使用量が 0.3 重量部より少ないと混練時の顔料分散効果が小さくなり好ましくない。また、顔料に対してバインダー樹脂の使用量が 10 重量部より多くなると、インク組成物中の顔料濃度が下がり画像濃度が低下するため必要な画像濃度が得られない。

**【0071】**

本発明のインクジェットプリンタ用油性インク組成物においては、上記した通りのバインダー樹脂と着色剤を主成分として含有するが、着色剤はバインダー樹脂中に分散（混和）されて、結果としてバインダー樹脂により被覆されている。

**【0072】**

次に、着色剤をブロック共重合体から構成されるバインダー樹脂で被覆して着色混和物を作る方法について説明する。着色混和物は例えば以下の方法で調製する。

- ①着色剤とバインダー樹脂とを、バインダー樹脂の軟化点以上の温度でロールミル、バンバリミキサー、ニーダー等の混練機を用いて熔融混練し、冷却後に粉碎して着色混和物を得る方法
- ②バインダー樹脂を溶剤に溶解し、着色剤を加え、ボールミル、アトライター、サンドグライNDER等で湿式分散し、溶剤を蒸発させて着色混和物を得るか、又は、分散物を該バインダー樹脂の非溶剤中に注ぎ、沈殿させて混和物を得、その後乾燥させて着色混和物を得る方法
- ③フラッシング法で、顔料の含水ペースト（ウェットケーキ）を樹脂または樹脂溶剤と共に混練し、水を樹脂又は樹脂溶液で置換した後、水及び溶剤を減圧乾燥して着色混和物を得る方法

**【0073】**

本発明においては、上記で説明した着色混和物は、非水溶媒中で通常微粒子状

に分散している。

着色混和物のこの分散後の平均粒径の範囲は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。また最大粒径は $1 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.7 \mu\text{m}$ 以下である。

尚、本発明において、粒径は、超遠心自動粒度分布測定装置CAPA700（堀場製作所製）にて測定されたものを意味する。

#### 【0074】

本発明において、分散工程では、微粒子状に分散させ且つ非水溶媒中で分散安定化させるために顔料分散剤を使用することが好ましい。

#### 【0075】

本発明に使用することができる、着色剤を非水分散媒中で微粒子状に分散するための顔料用分散剤としては、該非水分散媒中で適用される一般の顔料用分散剤が使用できる。顔料用分散剤としては前記非極性の絶縁性溶媒に相溶し、安定的に顔料を微粒子分散できるものであれば良い。顔料用分散剤の具体例としては、ソルビタン脂肪酸エステル（ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等）、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリエチレングリコールジイソステアレート等）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等）、脂肪族ジエタノールアミド系などのノニオン系界面活性剤、及び高分子系分散剤としては、分子量1000以上の高分子化合物が良く、例えば、スチレンーマレイン酸樹脂、スチレンーアクリル樹脂、ロジン、BYK-160、162、164、182（ビックケミー社製のウレタン系高分子化合物）、EFKA-47、LP-4050（EFKA社製のウレタン系分散剤）、ソルスパーズ24000（ゼネカ社製のポリエステル系高分子化合物）、ソルスパーズ17000（ゼネカ社の脂肪族ジエタノールアミド系）等が挙げられる。

## 【0076】

高分子系顔料分散剤としては上記の他に更に、分散媒に溶媒和するラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、セチルメタクリレート等のモノマーと、分散媒に溶媒和しにくいメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン等のモノマー及び極性基を有する部分からなるランダム共重合体、あるいは特開平3-188469号公報に開示されているグラフト共重合体が挙げられる。グラフト共重合体を使用する場合には、バインダー樹脂として使用しているグラフト共重合体と同一のものを顔料用分散剤と使用してよい。

上述の極性基を含むモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸またはそのアルカリ塩などの酸性基モノマーと、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、ビニルピロリジン、ビニルピペリジン、ビニルラクタムなどの塩基性基モノマーが挙げられる。また、この他にはスチレン-ブタジエン共重合体、特開昭60-10263号公報に開示されているスチレンと長鎖アルキルメタクリレートのブロック共重合体等が挙げられる。好ましい顔料用分散剤としては、特開平3-188469号公報に開示されているグラフト共重合体等が挙げられる。

## 【0077】

顔料用分散剤の使用量は、顔料100重量部に対して、0.1～300重量部が好ましい。顔料用分散剤の添加量が0.1重量部より少ないと顔料分散効果が小さく好ましくない。また、300重量部より多く用いても用いた分の効果が得られない。

## 【0078】

着色混和物と顔料分散剤の使用としては、例えば次のような方法がある。

1. 着色混和物と顔料分散剤を予め混合した顔料組成物を非水分散媒中に添加して分散する。
2. 非水分散媒に着色混和物と顔料分散剤を別々に添加して分散する。
3. 非水分散媒に着色混和物と顔料分散剤を予め別々に分散し得られた分散体を

混合する。この場合、顔料分散剤を溶剤のみで分散しても良い。

4. 非水分散媒に着色混和物を分散した後、得られた顔料分散体に顔料分散剤を添加する。

等の方法があり、これらのいずれによっても目的とする効果を得ることができる。

#### 【0079】

上記の着色混和物を非水分散媒中で混合又は分散する機械としては、ディゾルバー、ハイスピードミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライター等が使用できる。

#### 【0080】

本発明のインク組成物には、所望により各種添加剤を加えてもよい。インクジェット方式あるいはインクジェット吐出ヘッド、インク供給部、インク循環部の材質・構造等によって、任意に選択されインク組成物として含有される。

例えば、甘利武司監修「インクジェットプリンター技術と材料」第17章、(株)シーエムシー刊(1998年)等に記載されている。

#### 【0081】

具体的には、脂肪酸類(例えば、炭素数6~32のモノカルボン酸、多塩基酸;例えば、2-エチルヘキシン酸、ドデセニルコハク酸、ブチルコハク酸、2-エチルカプロン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、エライジン酸、リノレイン酸、リシノール酸、オレイン酸、ステアリン酸、エナント酸、ナフテン酸、エチレンジアミン四酢酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、水添ロジン等)、樹脂酸、アルキルフタル酸、アルキルサリチル酸等の金属塩(金属イオンの金属としては、Na、K、Li、B、Al、Ti、Ca、Pb、Mn、Co、Zn、Mg、Ce、Ag、Zr、Cu、Fe、Ba等)、界面活性化合物類(例えば、有機リン酸又はその塩類として、炭素数3~18のアルキル基から成るモノ、ジ又はトリアルキルリン酸等、有機スルホン酸又はその塩類として、長鎖脂肪族スルホン酸、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸等又はその金属塩、両性界面活性化合物として、レシチン、ケファリン等のリン脂質等が挙げられる)、フッ素原子及び/又はジアルキルシロキサン結合基を含有するアル

キル基含有の界面活性剤類、脂肪族アルコール類（例えば、炭素数 9～20 の分岐状アルキル基から成る高級アルコール類、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、シクロヘキシルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、炭素数 2～18 のアルキレングリコール（エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど））；炭素数 4～1000 のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；炭素数 5～18 の脂環式ジオール（1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A など）；炭素数 12～23 のビスフェノール類（ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など）の炭素数 2～18 のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 $\alpha$ -オレフィンオキサイドなど）付加物、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等のポリオール類；3 価～8 価またはそれ以上のフェノール類（トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記 3 価以上のポリフェノール類の炭素数 2～18 のアルキレンオキサイド付加物（付加モル数は 2～20）；上記多価アルコールのエーテル誘導体（ポリグリコールアルキルエーテル類、アルキルアリールポリグリコールエーテル等）、多価アルコールの脂肪酸エステル誘導体、多価アルコールのエーテルオレート誘導体（例えば、エチレングリコールモノエチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノブチルプロピオレート、ソルビタンモノメチルジオキサノレート等）、アルキルナフタレンスルホネート、アルキルアリールスルホネート等の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

### 【0082】

各種添加剤の使用量は、インク組成物の表面張力が 15～60 mN/m（25℃において）及び粘度が 1.0～40 cP の範囲となるように調整して用いることが好ましい。

## 【0083】

尚、上記した本発明のインク組成物の製造方法は、限定されるものではなく、上記した特定のバインダー樹脂と、着色剤を混合する方法が挙げられる。特には、適宜の手段で着色剤をバインダー樹脂で被覆させる工程、及び、バインダー樹脂で被覆された着色混和物を非水分散媒中に分散させる工程を有するのが好ましい。

## 【0084】

本発明のインクジェットプリンタ用油性インク組成物は、種々のインクジェット記録方式における油性インクとして用いることができ、インクジェット記録方式としては、例えば、ピエゾ方式、東芝及びNTTなどのスリットジェットに代表される静電方式インクジェットプリンタやサーマル方式インクジェットプリンタ等を挙げることができる。

即ち、本発明は、上記した油性インク組成物を用いた、インクジェット記録方式を用いた画像形成方法も提供するものである。

## 【0085】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

まず、本発明のマクロモノマー (M) の製造例を示す。

## 【0086】

マクロモノマーの製造例 1: (M-1)

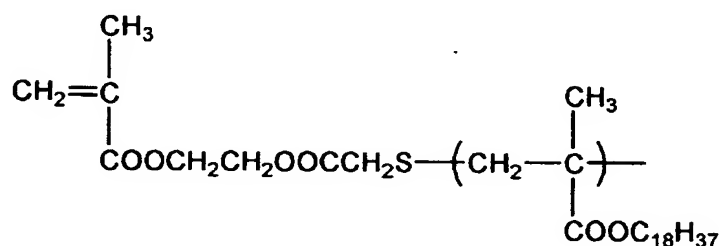
オクタデシルメタクリレート 100 g、チオグリコール酸 1 g 及びトルエン 200 g の混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度 75℃ に加温した。2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (略称 A. I. B. N.) を 1.5 g 加え、4 時間反応させた。更に、A. I. B. N. を 0.5 g 加え 3 時間、その後、更に A. I. B. N. を 0.3 g 加え 3 時間反応させた。この反応溶液を、室温に冷却し、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2.8 g を加え、これにジシクロヘキシルカルボジイミド (略称 D. C. C.) を 4.5 g 及び塩化メチレン 10 g の混合溶液を 1 時間で滴下した。4-ジメチルアミノピリジン 0.1 g と t-ブチルヒドロキノン 0.1 g を加え、そのまま 4 時間攪拌した。

析出した結晶を濾別して得た濾液を、メタノール 2 リットル中に再沈させた。沈殿した白色固体をデカンテーションで補集し、これをテトラヒドロフラン 300 ml に溶解させ、メタノール 3 リットル中に再度再沈させた。沈殿した白色粉末を補集し、減圧乾燥して、収量 93.2 g で重量平均分子量 12,100 のマクロモノマー (M-1) を得た。分子量は GPC 法によるポリスチレン換算値である。

【0087】

【化 15】

マクロモノマー (M-1)



【0088】

マクロモノマーの製造例 2 ~ 18 : (M-2) ~ (M-18)

マクロモノマーの製造例 1 において、メタクリレートモノマー (オクタデシルメタクリレートに相当)、連鎖移動剤 (チオグリコール酸に相当)、開始剤 (A. I. B. N. に相当) 及び不飽和カルボン酸エステル (2-ヒドロキシエチルメタクリレートに相当) を各々相当する化合物に代えて、上記マクロモノマーの製造例 1 と同様にして、下記表-A のマクロモノマー (M-2) ~ (M-18) を各々製造した。得られた各マクロモノマーの重量平均分子量 (Mw) は 1,000 ~ 31,400 であった。

【0089】

【表 1】

表-A

マクロモノマ ーの製造例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
2	M-2 (Mw=12,600)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_n \\  \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array} \\    \\  \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\    \\  \text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $
3	M-3 (Mw=11,800)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2)_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_n \\  \begin{array}{c}   \\ \text{OH} \end{array} \\    \\  \text{COOC}_{18}\text{H}_{37} \\  \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}  \end{array}  $

【0090】

【表 2】

表-Aの続き(1)

マクロモノマ ーの製造例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
4	M-4 (Mw=16,500)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2-\text{C}) \end{array} \right]_n-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}  \end{array}  $
5	M-5 (Mw=4,600)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2-\text{C}) \end{array} \right]_n-\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}  \end{array}  $

【0091】

【表 3】

表-A の続き (2)

マクロモノマ ーの製造例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
6	M-6 (Mw=9,800)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{CH} \\    \\  \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C} \end{array} \right]_n-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}  \end{array}  $
7	M-7 (Mw=13,000)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{C} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C} \end{array} \right]_n-\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}  \end{array}  $

【0092】

【表 4】

表-A の続き (3)

マクロモノマ ーの製造例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
8	M-8 (Mw=14,400)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\    \\  \text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $
9	M-9 (Mw=28,300)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOC}_8\text{H}_{17}  \end{array}  $
10	M-10 (Mw=21,400)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}  \end{array}  $

【0093】

【表 5】

表-A の続き (4)

マクロモノマ ーの製造例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
11	M-11 (Mw=20,000)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COO}-(\text{CH}_2)_{\frac{1}{2}}\text{NCOO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\left[ \left( \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right)_n \right] \\  \text{COO}(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3  \end{array}  $
12	M-12 (Mw=12,000)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\left[ \left( \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right)_n \right] \\  \text{COO}(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3  \end{array}  $
13	M-13 (Mw=13,300)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COO}-(\text{CH}_2)_{\frac{1}{2}}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\left[ \left( \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right)_n \right] \\  \text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{F}_{13}  \end{array}  $

【0094】

【表 6】

表-A の続き (5)

マクロモノマ ーの製造例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
14	M-14 (Mw=31,400)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}-(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_3\text{F}_7  \end{array}  $
15	M-15 (Mw=1,000)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3  \end{array}  $
16	M-16 (Mw=5,000)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $

【0095】

【表 7】

表-A の続き (6)

マクロモノマ ーの製造例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
17	M-17 (Mw=10,000)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3  \end{array}  $
18	M-18 (Mw=21,500)	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3) \right]_n-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Y})_3 \\    \\  \text{Y} : -\text{OSi}(\text{CH}_3)_3  \end{array}  $

【0096】

バインダー樹脂の製造例 1 : (P-1)

単量体 (A-4) のシクロヘキシルメタクリレート 80 g、上記マクロモノマー (M-1) 20 g 及びトルエン 200 g の混合溶液を 4 つ口フラスコにとり窒素気流下攪拌しながら温度 80℃ に加温した。重合開始剤として、1, 1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボニトリル) 1 g を加え、80℃ で 24 時間重

合させた。重合後室温に冷却し、トルエンをさらに 200 g 添加し、メタノール 4 リットル中に再沈殿させた。濾過後、得られた白色粉末を乾燥し、重量平均分子量  $6.3 \times 10^4$  の粉末 92 g を得た。

【0097】

バインダー樹脂の製造例 2 ~ 26 : (P-2) ~ (P-26)

バインダー樹脂の製造例 1 において用いたシクロヘキシルメタクリレート (A-4) 及びマクロモノマー (M-1) を下記表-B に示した各化合物に代えた他は、上記バインダー樹脂の製造例 1 と同様に反応させて、各バインダー樹脂 (P-2) ~ (P-26) を製造した。各バインダー樹脂であるグラフト共重合体の重量平均分子量は  $2.8 \times 10^4 \sim 10.1 \times 10^4$  の範囲であった。

【0098】

【表 8】

表-B

樹脂の 具体例	単量体 A	マクロモノマー (M)	単量体 C	仕込み比 (A/M/C) Wt 比
P-2	A-4	M-3	-	60/40/0
P-3	A-11	M-2	-	80/20/0
P-4	A-8	M-4	-	80/20/0
P-5	A-4	M-17	-	80/20/0
P-6	A-4	M-17	-	60/40/0
P-7	A-4	M-3	MMA	70/20/10
P-8	A-4	M-3	MMA	50/30/20
P-9	A-4	M-3	MMA	80/10/10
P-10	A-4	M-16	MMA	70/20/10
P-11	A-11	M-10	MMA	60/20/20
P-12	A-11	M-10	MMA/MAA	50/30/(10/10)
P-13	A-11	M-10	MMA/DEMA	70/10/(10/10)
P-14	A-11	M-17	MMA	60/20/20
P-15	A-11	M-12	MMA/MAA	70/10/(10/10)
P-16	A-1	M-6	MA	50/30/20
P-17	A-5	M-7	MMA/MAA	60/10/(20/10)
P-18	A-6	M-8	EMA	70/20/10
P-19	A-8	M-9	MMA	50/40/10
P-20	A-10	M-10	MMA	60/20/20
P-21	A-12	M-11	EMA	50/30/20
P-22	A-14	M-13	EA/MAA	60/20/(10/10)
P-23	A-17	M-17	MMA	50/30/20
P-24	A-11	M-1	EMA/MAA	60/20/(10/10)
P-25	A-19	M-17	MMA	50/30/20
P-26	A-20	M-18	MMA	70/20/10

MMA: メチルメタクリレート

EMA: エチルメタクリレート

MA: メチルアクリレート

EA: エチルアクリレート

DEMA: N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート

MAA: メタクリル酸

## 【0099】

比較用バインダー樹脂の製造例 1: (R-1)

メチルメタクリレート 80 g、ステアリルメタクリレート 20 g、トルエン 200 g を、バインダー樹脂の製造例 1 と同様に窒素気流下攪拌しながら温度 80℃ で 1 時間加熱後、重合開始剤、A. I. B. N. を加え、80℃ でトータル 8 時間重合させた。製造例 1 と同様にしてメタノール中に再沈殿させ重合体を得た。重量平均分子量は  $3.3 \times 10^4$  であった。

## 【0100】

比較用バインダー樹脂の製造例 2、3：(R-2)、(R-3)

比較製造例 1 において、メチルメタクリレート 80 g の代わりに下記表-C 記載の各単量体を用いた他は比較製造例 1 と全く同様にして各比較用バインダー樹脂 (R-2)、(R-3) を合成した。各バインダー樹脂の重量平均分子量はそれぞれ  $2.6 \times 10^4$ 、 $3.1 \times 10^4$  であった。

## 【0101】

【表 9】

表-C

比較用樹脂 の製造例	比較用バイン ダー樹脂	比較用単量体	単量体 B	単量体 C
2	R-2	ベンジルメタクリレート 80 g	SMA 20 g	-
3	R-3	ベンジルメタクリレート 70 g	SMA 20 g	MMA 10 g

## 【0102】

インク組成物の実施例 1：(IJ-1)

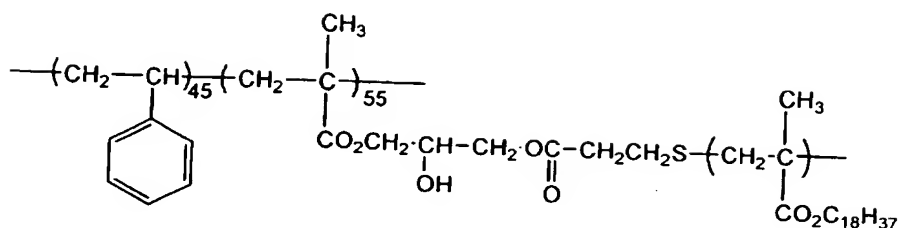
青色顔料としてリノールブルー FG-7350 (Pigment Blue 15:3 東洋インキ社製) 100 重量部、バインダー樹脂として (P-1)、100 重量部をトリオブレンダーで予備粉碎しよく混合した後に、90℃に加熱した三本ロールミルで熔融混練 (60 分) した。上記の顔料混練物をピンミルで粉碎した。

次に顔料混練物 10 重量部、イソパラフィン系炭化水素 (エクソン化学製: 商品名アイソパー G、以下、アイソパー G と略す。) 40 重量部、下記構造の顔料分散剤 (D-1) をアイソパー G に加熱溶解して調液した 20 wt % 溶液を 50 重量部、及び 3 G-X ガラスビーズ 250 重量部とともにペイントシェイカー (東洋精機 KK) で 90 分間混合した。分散液中の顔料樹脂粒子の体積平均粒径を、超遠心式自動粒度分布測定装置 CAPA 700 (堀場製作所) にて測定したところ、 $0.17 \mu\text{m}$  と良好に分散されていた。

## 【0103】

## 【化 16】

顔料分散剤 (D-1)



## 【0104】

ガラスビーズをろ過により除去した上記顔料樹脂粒子分散液を、溶媒留去により一旦濃縮しアイソパーGにて希釈する事によりインク組成物 (I J-1) を調製した。得られたインク組成物の顔料樹脂粒子濃度は 16 wt %、粘度は 10 cP (E 型粘度計、温度 25℃で測定)、表面張力は 23 mN/m (協和界面科学社製の自動表面張力計、温度 25℃で測定) であった。

## 【0105】

インクジェット記録装置としてカラーファクシミリ彩遊記 UX-E1CL (シャープ社製) を用い、上記インク組成物 (I J-1) を充填して、富士写真フイルムインクジェットペーパーハイグレード専用紙上に描画したところ、ノズル詰まりが無く安定に吐出した。得られた描画画像は、滲みがなく、画像濃度 1.5 の良質で明瞭なものであった。次ぎにフルベタパターンを印字して、印字物を乾燥させた後ベタ部を指で擦ったところ、目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていることが判った。インク組成物は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が極めて良好であった。

## 【0106】

尚、評価基準を下記に示す。

## ＜インクの分散安定性＞

インクを調液後、温度 35℃で 1 ヶ月間放置した。容器を手で数回振った後に、粒子サイズ (粒度分布装置: 堀場製作所製 CAPA-700)、凝集物の有無を評価した。

○: サイズ変化がなく、凝集物が全く見られない。

△: サイズが少し増大し、小さい凝集物が見られる。

×: サイズが大きく増大しており大小の凝集物が多数ある。

<インクの吐出安定性>

○: 24時間連続吐出しても、目詰まりが全くない。

△: 数時間後に目詰まりが発生し吐出しない。

×: 直ぐに目詰まりが発生し全く吐出しない。

【0107】

<描画画質>

○: 滲み、画像欠陥がなく良好。

△: 滲みはないが、一部に画像欠陥がある。

×: 滲み、画像欠陥があり不良。

<画像耐擦過性>

○: 目視で地汚れが全くない。

△: 目視で地汚れがかすかに確認できる。

×: 目視で地汚れが容易に確認できる。

【0108】

比較例 1～5

実施例 1 において、本発明の脂肪族環状炭化水素成分を有するバインダー樹脂 (P-1) の代わりに、脂肪族環状炭化水素成分を有しないアクリル樹脂である比較用バインダー樹脂 (R-1)、及び芳香族炭化水素成分を有する比較用バインダー樹脂 (R-2) と (R-3)、及びポリエステル樹脂 GV-230 (東洋紡績 (株) 製) を用いた他は実施例 1 と全く同様に熔融混練し、それぞれ比較例 1～4 の顔料混練物を得た。比較例 5 では、顔料混練物としてポリエステルマスターバッチであるホスタコピー C601 (クラリアント社製) を用いた。得られた顔料混練物を用いて、実施例 1 と全く同様にして、比較用インク組成物 (S-1) ～ (S-5) を調製した。尚、その際、インク組成物の表面張力は 23 mN/m、粘度は顔料樹脂粒子濃度を変え 10～14 cp に調節した。比較用インク組成物 (S-1) ～ (S-5) の性能評価結果を表-D に示す。

【0109】

【表 10】

表-D

	顔料樹脂 粒子の粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	インク組成物の 分散安定性	吐出安定性 (目詰まり)	描画画質	描画画像の 耐擦過性
実施例 1	0.17	○	○(なし)	○	○
比較例 1	0.44	△×(凝集物生成)	×(発生)	×(白筋発生)	×(指擦りで欠落)
比較例 2	0.61	×(凝集物生成)	×(発生)	×(白筋発生)	×(指擦りで欠落)
比較例 3	0.69	×(凝集物生成)	×(発生)	×(白筋発生)	×(指擦りで欠落)
比較例 4	1.30	×(凝集物生成)	×(発生)	×(白筋発生)	×(指擦りで欠落)
比較例 5	1.37	×(凝集物生成)	×(発生)	×(白筋発生)	×(指擦りで欠落)

## 【0110】

表-Dの結果より、脂肪族環状炭化水素成分を有するグラフト共重合体からなるバインダー樹脂を用いた実施例1のインク組成物(IJ-1)は顔料樹脂粒子が微粒子分散されていて、長期保存しても沈降凝集がなく分散安定性に優れている事が判る。一方、比較例1~5のインク組成物(S-1)~(S-5)は、顔料樹脂粒子の粗大粒子が混在し、短期間の保存で著しい凝集が発生した。吐出安定性は実施例1のインク組成物(IJ-1)がノズルの目詰まりを発生せず良好なのに対し、比較例1~5のインク組成物(S-1)~(S-5)はいずれも連続一時間以内でインクの吐出が不安定になり、ノズルの目詰まりが発生した。インクジェット記録装置での描画画像は、実施例1のインク組成物(IJ-1)はインク滲みがなく良質で鮮明なものであったのに対し、比較例1~5のインク組成物(S-1)~(S-5)では、描画の初めから吐出不良を生じ画像が欠落している白筋欠陥が発生した。次に描画画像の耐擦過性は、実施例1のインク組成物(IJ-1)では地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れているのに対し、比較例1~5のインク組成物(S-1)~(S-5)はいずれもベタ画像部を指で擦ると画像部の欠落が認められた。

## 【0111】

以上の様に、本発明の脂肪族環状炭化水素成分を有するグラフト共重合体からなるバインダー樹脂を用いた本発明のインク組成物は、顔料樹脂粒子が微粒子分散され分散安定性に優れている事、ノズルの目詰まりがなく吐出安定性に優れる事、インク滲みがなく良質で鮮明な描画画像を与える事、描画画像の耐擦過性に

優れている事が判る。

#### 【0112】

インク組成物の実施例 2 : (I J - 2)

青色顔料としてリノールブルー F G - 7350 (Pigment Blue 15 : 3 東洋インキ社製) 100 重量部、バインダー樹脂として (P - 3)、100 重量部をトリオブレンダーで予備粉碎しよく混合した後に、100℃に加熱した卓上型ニーダー P B V (入江商会社製) で溶融混練 (120 分) した。上記の顔料混練物をピンミルで粉碎した。次に顔料混練物 20 重量部、アイソパー G 30 重量部、実施例 1 の顔料分散剤 (D - 1) の 20 w t % アイソパー G 溶液を 75 重量部、及び M K - 3 G X ガラスビーズ 250 重量部とともにペイントシェイカー (東洋精機 K K) で 30 分間予備分散した後、ダイノミル K D L 型 (シンマルエンタープライズ社) にて 3000 r p m で二時間湿式分散を行った。分散液中の顔料樹脂粒子の体積平均粒径は 0.14  $\mu$  m と良好に分散されていた。

#### 【0113】

実施例 1 と同様にしてインク組成物 (I J - 2) を調製した。尚、その際、インク組成物の表面張力は 23 m N / m、粘度は顔料樹脂粒子濃度を変え 12 c p に調節した。実施例 1 と同様にして描画性能を評価したところ、ノズル詰まりが無く長時間安定に吐出した。得られた描画画像は、滲みがなく、画像濃度 1.5 の良質で明瞭なものであり、ベタ部の耐擦過性にも優れていることが判った。インク組成物は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が極めて良好であった。

#### 【0114】

インク組成物の実施例 3 ~ 18 : (I J - 3) ~ (I J - 18)

実施例 2 において、バインダー樹脂 (P - 3) の代わりに、下記のバインダー樹脂を用い、溶融混練時の温度は 80 ~ 150℃とバインダー樹脂の軟化点より高めに設定した他は、実施例 2 と全く同様にして溶融混練、湿式分散を行いインク組成物 (I J - 3) ~ (I J - 18) を得た。尚、その際、インク組成物の表面張力は 23 m N / m、粘度は顔料樹脂粒子濃度を変え 10 ~ 14 c p に調節した。インク組成物 (I J - 3) ~ (I J - 18) の分散液中の顔料樹脂粒子の体

積平均粒径結果を表-Eに示す。

実施例2と同様にしてインク組成物(IJ-3)～(IJ-18)の描画性能を評価した。いずれのインク組成物もノズル詰まりが無く長時間安定に吐出し、また、得られた描画画像は滲みがなく十分な画像濃度を有し良質で明瞭なものであった。ベタ部の耐擦過性にも優れていることが判った。インク組成物(IJ-3)～(IJ-18)は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が極めて良好であつた。

【0115】

【表11】

表-E					
インク組成物	バインダー樹脂	体積平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	インク組成物	バインダー樹脂	体積平均粒子径( $\mu\text{m}$ )
IJ-3	P-2	0.19	IJ-11	P-14	0.19
IJ-4	P-4	0.20	IJ-12	P-16	0.20
IJ-5	P-5	0.18	IJ-13	P-17	0.18
IJ-6	P-7	0.18	IJ-14	P-19	0.22
IJ-7	P-9	0.17	IJ-15	P-20	0.17
IJ-8	P-10	0.19	IJ-16	P-23	0.18
IJ-9	P-11	0.20	IJ-17	P-24	0.20
IJ-10	P-13	0.16	IJ-18	P-26	0.20

【0116】

インク組成物の実施例19～23: (IJ-19)～(IJ-23)

実施例2において、青色顔料のリノールブルーFG-7350 (Pigment Blue 15:3 東洋インキ社製) 100重量部の代わりに、下記の黄色顔料、赤色顔料、黒色顔料、青色顔料を用い、またバインダー樹脂として(P-3) 100gの代わりに(P-10) 200gを用いた他は実施例2と全く同様にしてインク組成物(IJ-19)～(IJ-23)を得た。尚、その際、インク組成物の表面張力は23mN/m、粘度は12cpに調節した。インク組成物(IJ-19)～(IJ-23)の分散液中の顔料樹脂粒子の体積平均粒径結果を表-Fに示す。

実施例1と同様にしてインク組成物(IJ-19)～(IJ-23)の描画性能を評価したところ、いずれのインク組成物もノズル詰まりが無く長時間安定に

吐出し、また、得られた描画画像は滲みがなく十分な画像濃度を有し良質で明瞭なものであった。ベタ部の耐擦過性にも優れていることが判った。インク組成物 (IJ-19) ~ (IJ-23) は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が極めて良好であった。

【0117】

【表12】

表-F

インク組成物	カラー顔料	体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
IJ-19	トナーイエローHG *1	0.17
IJ-20	リノールレッド6B FG4213 *2	0.16
IJ-21	トナーマゼンタE02 *3	0.16
IJ-22	カーボンブラック MA-8 *4	0.17
IJ-23	ホスタバームブルーB2G *5	0.16

\*1 Pigment Yellow 180 (クラリアント社製)

\*2 Pigment Red 57:1 (東洋インキ社製)

\*3 Pigment Red 122 (クラリアント社製)

\*4 Pigment Black 7 (三菱化学社製)

\*5 Pigment Blue 15:3 (クラリアント社製)

【0118】

#### インク組成物の実施例24

実施例2において、顔料分散剤 (D-1) の代わりに市販顔料分散剤のソルスパス17000 (アビシア社製) を用い、またバインダー樹脂として (P-3) の代わり (P-13) を用いた他は実施例2と全く同様にして湿式分散を行った。得られた顔料樹脂粒子分散液の体積平均粒径は  $0.24 \mu\text{m}$  であった。表面張力、粘度を調製してインク組成物 (IJ-24) を得た。

実施例1と同様にしてインク組成物 (IJ-24) の描画性能を評価したところ、ノズル詰まりが無く長時間安定に吐出し、また、得られた描画画像は滲みがなく十分な画像濃度を有し良質で明瞭なものであった。ベタ部の耐擦過性にも優れていることが判った。インク組成物 (IJ-24) は長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が極めて良好であった。

【0119】

インク組成物の実施例25~27: (IJ-25) ~ (IJ-27)

実施例 2 において、顔料分散剤 (D-1) の代わりに顔料分散剤 (D-2) ~ (D-4) を顔料分散剤として用いた他は実施例 2 と全く同様にして表面張力、粘度を調製し、インク組成物 (IJ-25) ~ (IJ-27) を得た。インク組成物 (IJ-25) ~ (IJ-27) の分散液中の顔料樹脂粒子の体積平均粒径結果を表-G に示す。インク組成物 (IJ-25) ~ (IJ-27) の描画性能を評価したところ、ノズル詰まりが無く長時間安定に吐出し、また、得られた描画画像は滲みがなく十分な画像濃度を有し良質で明瞭なものであった。ベタ部の耐擦過性にも優れていることが判った。インク組成物 (IJ-25) ~ (IJ-27) は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が極めて良好であった。

尚、顔料分散剤 (D-2) 及び (D-3) は、下記構造を有しており、また顔料分散剤 (D-4) は、以下の通り製造した。

【0120】

【表 13】

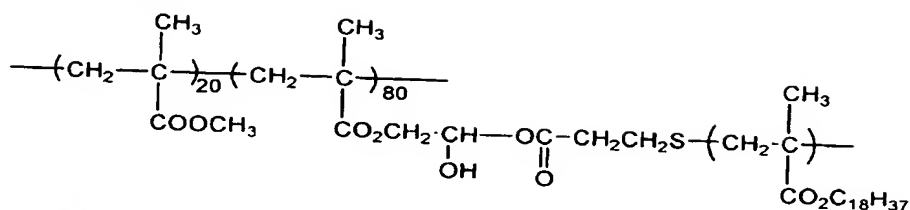
表-G

インク組成物	顔料分散剤	体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
IJ-25	D-2	0.15
IJ-26	D-3	0.16
IJ-27	D-4	0.20

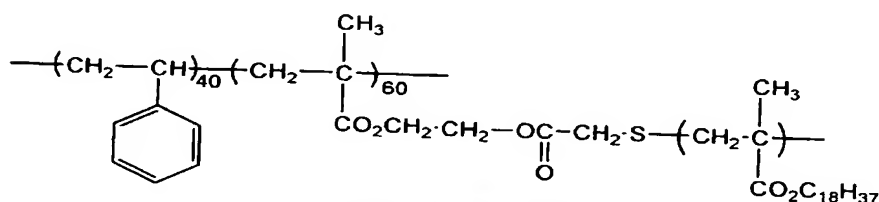
【0121】

## 【化 17】

顔料分散剤 (D-2)



顔料分散剤 (D-3)



共重合比は重量比を表す

## 【0122】

## 〈顔料用分散剤 (D-4) の製造〉

東亜合成 (株) より AS-6 として発売されているスチレン系マクロモノマー (末端基; メタクリロイル基、数平均分子量; 6000) を用いて顔料用分散剤 (D-4) を合成した。スチレン系マクロモノマー (AS-6) 50 g、ステアリルメタクリレート 50 g およびトルエン 200 g の混合溶液を 4 つ口フラスコにとり窒素気流下攪拌しながら温度 80℃ に加温した。重合開始剤として、1, 1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボニトリル) 1 g を加え、80℃ で 24 時間重合させた。重合後室温に冷却し、トルエンをさらに 200 g 添加し、メタノール 4 リットル中に再沈殿させた。濾過後、得られた白色粉末を乾燥し、重量平均分子量  $7.9 \times 10^4$  のグラフト共重合体 [P (ステアリルメタクリレート) - g - P (スチレン)] の粉末 92 g を得た。

## 【0123】

以上、本発明のインク組成物がインクジェットプリンタ用油性インクとして有用な事を、ピエゾ方式を例にして説明してきたが、この方式に限定されずに東芝及び NTT などのスリットジェットに代表される静電方式インクジェットプリンタやサーマル方式インクジェットプリンタにも適用できる。

## 【0124】

**【発明の効果】**

脂肪族環状炭化水素基を含有するグラフト共重合体からなる本発明のバインダー樹脂を用いたインク組成物により、顔料が均一に微粒子分散され、且つ顔料分散液の分散安定性に優れるインクジェットプリンタ用油性インクを提供できる。また、ノズル部での目詰まりが起きない吐出安定性の高いインクジェットプリンタ用油性インクを提供できる。更に記録紙上での乾燥性、記録画像の耐水性、耐光性に優れており、且つ高度の耐擦過性を有するインクジェットプリンタ用油性インクを提供できる。また、インク滲みがなく良質で鮮明なカラー画像の印刷物を多数枚印刷可能なインクジェットプリンタ用油性インクを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 顔料が均一に微粒子分散され、且つ顔料分散液の分散安定性に優れることにより、ノズル部での目詰まりが起きない吐出安定性の高いインクジェットプリンタ用油性インク組成物を提供する事、更に記録紙上での乾燥性、記録画像の耐水性、耐光性に優れており、且つ高度の耐擦過性を有するインクジェットプリンタ用油性インク組成物及びそれを用いた画像形成方法を提供する事である。

【解決手段】 非水分散媒中に、少なくとも着色剤とバインダー樹脂とを含有するインクジェットプリンタ用油性インク組成物において、該バインダー樹脂が、炭素数 5 ～ 3 0 の脂肪族環状炭化水素基を有する一官能性単量体 A に相当する繰返し単位の少なくとも一種からなるグラフト共重合体を含有する樹脂であることを特徴とするインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 6 1 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

新規登録

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地  
富士写真フイルム株式会社